Zur Kenntnis

der

drei Chlorbenzaldehyde.

Von

Dr. Heinrich Wildt.

Zur Kenntnis

der

drei Chlorbenzaldehyde.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Heinrich Wildt

aus Warschau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz).
Buchdruckerei Gebrüder Fragnière.

1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0062

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

EINLEITUNG.

Vergegenwärtigt man sich die ausserordentliche Bedeutung, welche der Benzaldehyd in der Wissenschaft und in der Technik erlangt hat, und die unübersehbare Zahl von Reaktionen, die mit ihm angestellt worden sind, so muss es auffällig erscheinen, dass die einfachsten Substitutionsprodukte des Benzaldehyds sehr ungleichmässig und teilweise äusserst unvollständig untersucht worden sind.

Für die Nitrobenzaldehyde gilt dies allerdings nicht; um so mehr jedoch für die Chlorbenzaldehyde.

Auch Erdmann und Schwechten [1]) haben die Wahrnehmung ausgesprochen, « dass sich selbst über die einfachsten chlorhaltigen Derivate des Bittermandelöls bis jetzt nur höchst mangelhafte und unsichere Angaben in der Litteratur vorfinden. »

In ihrer Abhandlung « Über gechlorte Abkömmlinge des Benzaldehyds » haben sie (1890) in dankenswerter Weise unsere Kenntnisse über die Chlorbenzaldehyde richtig gestellt und erweitert. Allein es blieb noch genug zu thun übrig, und die Forschung des letzten Jahrzehnts hat diese Aufgabe fast vollständig vernachlässigt.

[1]) Ann. der Chem. **260**, 53.

Das ist um so auffallender, als alle drei Chlorbenzaldehyde technische Verwendung, zum Teil sogar wichtiger Art gefunden haben.

Der o-Chlorbenzaldehyd dient zur Darstellung wertvoller blaugrüner Triphenylmethanfarbstoffe [1]). Er bildet ferner das Ausgangsmaterial für die Darstellung von Benzaldehyd-o-Sulfosäure [2]), die ihrerseits zur Fabrikation alkaliechter Farbstoffe vom Typus des Erioglaucins benutzt wird [3]).

Der m-Chlorbenzaldehyd findet indirekte Verwendung, indem er zunächst in o-Nitro-m-Chlorbenzaldehyd und dann in Chlorindigo übergeführt wird [4]).

Der p-Chlorbenzaldehyd liefert Triphenylmethanfarbstoffe, die indessen gegenüber den billigeren chlorfreien analogen Produkten keine Vorzüge aufweisen. Das Verfahren zur Gewinnung dieser chlorierten Farbstoffe ist daher patentfrei. Dagegen ist die Verwendung des m-Nitro-p-Chlorbenzaldehyds zur Gewinnung von Triphenylmethanfarbstoffen durch das Deutsche Patent 64736 [5]) geschützt.

Die drei Chlorbenzaldehyde sind jetzt bei Dr. Theodor Schuchardt, chemische Fabrik in Görlitz, käuflich zu haben. Über ihre Darstellung sei nur kurz folgendes erwähnt.

---

[1]) D. P. 94126, Vergl. Chem. Centralblatt **1898**, I, 296.
Franz. Pat. 292175. Vergl. Chem.-Ztg. **1900**, 1097.

[2]) D. P. 88952. Vergl. Chem. Centralblatt **1897**, I, 142.

[3]) D. P. 89397. » » » **1897**, I, 528.
» » 90486. » » » **1897**, I, 840.
» » 90487. » » » **1897**, I, 840.
» » 93701. » » » **1897**, II, 1128.

[4]) D. P. 30329 und 33064. Vergl. Ber. d. D. chem. Ges. **18**, R. 8 und 680.

[5]) Vergl. Ber. d. D. chem. Ges. **26**, R. 31.

Der o-Chlorbenzaldehyd kann erhalten werden aus dem o-Toluidin [1]), indem dieses zunächst (nach dem Sandmeyer'schen Verfahren) in o-Chlortoluol und letzteres durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in o-Chlorbenzalchlorid übergeführt wird, das beim Durchrühren mit einer schwach rauchenden Schwefelsäure in o-Chlorbenzaldehyd übergeht :

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CHCl_2\\Cl\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}CHO\\Cl\end{matrix} .$$

Technisch [2]) wird der o-Chlorbenzaldehyd durch Oxydation des o-Chlorbenzylalkohols erhalten. Es sind auch noch andere Darstellungsweisen [3]) bekannt, auf die näher einzugehen sich erübrigt.

Der m-Chlorbenzaldehyd wird zweckmässig aus dem m-Nitrobenzaldehyd dargestellt durch Reduktion, Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch Chlor [4]) :

$$C_6H_4\begin{matrix}CHO\\NO_2\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5\begin{matrix}CHO\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CHO\\N_2Cl\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\begin{matrix}CHO\\Cl\end{matrix} .$$

---

[1]) Erdmann und Schwechten, Ann. d. Chem. **260**, 55 ; H. Erdmann, ebenda **270**, 152.

[2]) Englisches Patent 11260 vom Jahre 1898.

[3]) D. P. 115516. Vergl. Chem. Centralblatt **1900**, II, 1168.
» » 110010. » » » **1900**, II, 460.
» » 91503. » » » **1897**, I, 1007.
» » 92084. » » » **1897**, II, 456.
» » 97847. » » » **1898**, II, 896.

[4]) Erdmann und Schwechten, Ann. der Chem. **260**, 59 ; vergl. Eichengrün und Einhorn, Ann. der Chem. **262**, 135, und D. P. 31842 der Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning.

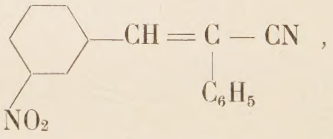
Er kann auch erhalten werden durch Chlorieren von Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid [1]).

Die Darstellung des p-Chlorbenzaldehyds kann entweder ganz analog wie die des o-Isomeren, vom p-Toluidin ausgehend, vorgenommen werden [2]), oder man kann auch das p-Chlortoluol (aus p-Toluidin) durch Bromieren bei 160° [3]) zunächst in p-Chlorbenzylbromid überführen, das sich beim Kochen mit Bleinitrat im Kohlendioxydstrom in p-Chlorbenzaldehyd verwandelt [4]).

Die vorliegende Arbeit bezweckt, die drei Chlorbenzaldehyde in einfache Kondensationsprodukte überzuführen und diese einem vergleichenden Studium zu unterwerfen.

Im besonderen wurde dabei beabsichtigt, ungesättigte Verbindungen darzustellen und sie auf ihre Bromadditionsfähigkeit zu untersuchen.

Bistrzycki und Stelling haben nämlich vor kurzem darauf hingewiesen, dass sich unter den Kondensationsprodukten aus Benzaldehyd oder seinen Substitutionsprodukten mit Benzylcyanid mehrere finden, welche — nach den Angaben der Litteratur — unter gewöhnlichen Umständen kein Brom addieren. Während z. B. das Produkt aus m-Nitrobenzaldehyd und Benzylcyanid,



gleich dem α-Phenylzimtsäurenitril,

---

[1]) D. P. 30329 und 33064.

[2]) Erdmann und Kirchhoff, Ann. der Chem. **247**, 367.

[3]) Jackson und Field, American Chem. Journal **1**, 102.

[4]) Jackson und White, Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1043.

$$CH = C - CN$$

$$C_6H_5 \quad ,$$

(aus Benzaldehyd und Benzylcyanid) glatt Brom addiert, bleibt die Reaktion nach H. V. Frost [1]) beim p-Nitrobenzaldehyd aus und liefert beim o-Nitrobenzaldehydderivat kein einheitliches Produkt.

Systematische Untersuchungen über einen etwaigen Einfluss von Substituenten (in diesem Falle z. B. der Nitrogruppe) auf den Gang von Halogenadditionen liegen nicht vor; man hat nur ziemlich zahlreiche, jedoch zusammenhanglose Beobachtungen gemacht, nach welchen ganze Gruppen von ungesättigten Körpern bromadditionsunfähig erscheinen.

Dieses Unvermögen zur Bromaddition scheint in manchen Fällen [2]) darauf zu beruhen, dass an den unter einander doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen bereits stark negative Gruppen haften, die der Anlagerung der gleichfalls negativen Bromatome widerstreben.

In anderen Fällen [3]) scheint die Bromaddition auszubleiben, weil an die Kohlenstoffatome, an welche sich das Brom anlagern sollte, Radikale gebunden sind, deren relativ grosse Raumerfüllung der Addition von weiteren Atomen einen gewissen Widerstand entgegensetzt.

Allein diese Beobachtungen [4]) und die zu ihrer Erklärung aufgestellten Hypothesen beziehen sich nur auf wenige und sehr kleine Gruppen ungesättigter Verbindungen.

---

[1]) Ann. der Chem. **250**, 160—161.

[2]) C. Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 144.

[3]) Biltz, Ann. der Chem. **296**, 231 und 263.

[4]) Eine Zusammenstellung derselben findet sich in der Inaugural-Dissertation von Franz Wrotnowski, Freiburg in der Schweiz, 1899, Seite 9—16.

Weitere Untersuchungen und zwar möglichst systematischer Art über die Bromaddition ungesättigter Verbindungen sind zweifellos sehr erwünscht. Das Studium ungesättigter Kondensationsprodukte der drei Chlorbenzaldehyde konnte in dieser Richtung verwertet werden.

Auf Grund dieser Erwägungen und auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Bistrzycki, habe ich die experimentellen Untersuchungen ausgeführt, über die im Folgenden berichtet wird.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Ausgangsmaterialien.

Phenylhydrazin,
Benzylcyanid,
Cyanessigsäure,
Cyanessigsäureäthylester,
Aceton,
Acetophenon,
Acetessigsäureäthylester

wurden käuflich von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, erworben.

Die für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten drei Chlorbenzaldehyde entstammten der chemischen Fabrik von Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz.

Die Schmelz- und die Siedepunkte der drei Isomeren ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

	Schmelzp.	Siedep.
Ortho-Chlorbenzaldehyd . . .	— 4°	213°
Meta- » . . .	+ 17°	213°
Para- » . . .	47°	213°

Wie man sieht, ist eine Identifizierung durch den Siedepunkt nicht möglich und durch den Schmelzpunkt bei den ersten beiden Isomeren nicht leicht.

Erdmann und Schmidt[1]) haben daher die Oxime zur Charakterisierung und Unterscheidung der zu Grunde liegenden Aldehyde empfohlen. Allein die Darstellung dieser Oxime erfordert bei der m- und der p- Verbindung « einige Stunden. » Es erschien daher nicht überflüssig, nach ebenso leicht, aber schneller darstellbaren Derivaten der drei Isomeren zu suchen. Als solche kamen zunächst die Phenylhydrazone in Betracht. Das m-Chlorbenzalphenylhydrazon ist bereits von Eichengrün und Einhorn[2]) dargestellt worden, der Ortho- und der Para-Körper fehlten bisher.

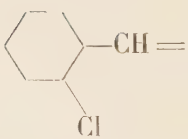
Die entgegenstehenden Angaben von Beilstein[3]) und M. M. Richter[4]) für das p-Chlorbenzal-Phenylhydrazon beruhen auf einer Verwechslung mit dem Benzal-p-Chorphenylhydrazon.

I.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

1) Auf o-Chlorbenzaldehyd :

o-Chlorbenzalphenylhydrazon,



$$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}CH = N - NH - C_6H_5$$

Das Phenylhydrazon des o-Chlorbenzaldehyds wurde nach der von Eichengrün und Einhorn[2]) für das m-Chlorbenzalphenylhydrazon gegebenen Vorschrift dargestellt :

---

[1]) Ann der Chem. **260**, 54.
[2]) Ann. der Chem. **262**, 136.
[3]) Handbuch, 3. Aufl. **IV**, 751.
[4]) Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen. 1. Aufl. **II**, 1318.

Eine kalte alkoholische Lösung von 2 g o-Chlorbenzaldehyd (1 ½ Moleküle) wurde mit einer ebensolchen Lösung von 1,6 g Phenylhydrazin (1 ½ Moleküle) vermischt und die auftretende Reaktionswärme durch Kühlung unterdrückt. Es schied sich bald ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich bei mehrstündigem Stehen des Gemisches beträchtlich vermehrte. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem er in fast farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 89° erhalten wurde. Dieselben sind schon in der Kälte in Alkohol und in Benzol sehr leicht löslich und werden von siedendem Ligroin ziemlich leicht aufgenommen.

Bei 70° getrocknet, lieferte die Substanz bei der Analyse folgende Zahlen :

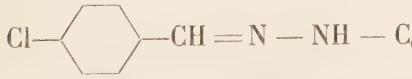
0,2135 g Substanz gaben
24,8 ccm feuchten Stickstoff[1]) bei
17,6° und 702 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2Cl$:
N 12,45	N 12,14 %

Der Analyse zufolge liegt das erwartete Phenylhydrazon vor. Sein Schmelzpunkt und die Krystallform unterscheiden es hinlänglich von dem oben genannten isomeren m-Chlor-Hydrazon (Schmp. 134–135°), das in Nädelchen krystallisiert.

2) Auf p-Chlorbenzaldehyd :

p-Chlorbenzalphenylhydrazon,



Das Phenylhydrazon des p-Chlorbenzaldehyds wurde unter denselben Bedingungen dargestellt wie das des o-Isomeren.

[1]) Vergl. die Anmerkung auf Seite 22.

Die Reaktionswärme ist ziemlich bedeutend, weshalb die Mischung gekühlt wurde; es schied sich dabei fast momentan ein Körper aus, der aus 93%igem Alkohol umkrystallisiert wurde. So wurden kleine, mikroskopische, zugespitzte Prismen vom Schmelzpunkt 130° erhalten. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die des o-Chlorbenzalphenylhydrazons.

Zur Analyse wurden sie bei 75° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Stickstoffbestimmung hatte folgendes Resultat:

0,2050 g Substanz gaben
22,8 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 716 mm Druck.

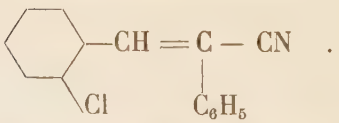
Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2Cl$:
N 12,25	N 12,14 %

II.

Kondensationen mit Benzylcyanid.

1) Mit o-Chlorbenzaldehyd:

α-Phenyl-o-Chlorzimtsäurenitril,



Die Kondensation von Benzylcyanid mit o-Chlorbenzaldehyd wurde nach dem Verfahren von V. Meyer[1]) und H. V. Frost[2]) vorgenommen.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 356 Anm.
[2]) Ann. der Chem. **250**, 156.

0,25 g metallisches Natrium (ein Atom) wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung des entstandenen Natriumäthylats wurde erkalten gelassen und unter Kühlung auf ein Gemisch von 1,4 g o-Chlorbenzaldehyd (1 Molekül) und 1,2 g Benzylcyanid (1 Molekül) gegossen.

Aus der anfänglich klaren Lösung schied sich sehr bald ein weisser Niederschlag aus, dessen Menge bei mehrstündigem Stehen noch zunahm, sodass das Gemisch beinahe fest wurde. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit 50 %igem Alkohol ausgewaschen, bis er schneeweiss geworden war, und aus 93 %igem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem er sich in langen, farblosen Prismen ausschied.

Dieselben besitzen den Schmelzpunkt 110-112°. Sie sind in der Hitze löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Aceton und sogar in heissem Ligroin.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

I. 0,1841 g Substanz gaben
0,5045 g Kohlendioxyd und
0,0745 g Wasser.

II. 0,2311 g Substanz gaben
0,0632 g Silberchlorid.

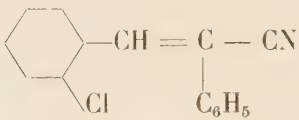
	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{10}NCl$:
	I.	II.	
C	74,73	—	C 75,17
H	4,38	—	H 4,17
Cl	—	14,77	Cl 14,82

Die Analyse bestätigte mithin die erwartetete Zusammensetzung, der zufolge die Verbindung aus je einem Molekül Benzylcyanid und einem Molekül Chlorbenz-

aldehyd durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden ist:

$$C_8H_7N + C_7H_5OCl = C_{15}H_{10}NCl + H_2O.$$

In Analogie mit dem von V. Meyer untersuchten Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Benzylcyanid kommt dem vorliegenden Körper die Konstitutionsformel



zu, wonach er als α-Phenyl-o-chlorzimtsäurenitril zu betrachten ist.

Aus dem in der Einleitung erörterten Grunde wurde nun versucht, an dieses ungesättigte Nitril Brom zu addieren.

Versetzt man Lösungen der Substanz in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff oder Eisessig mit der äquimolekularen Menge Brom und lässt diese Lösungen im zerstreuten Tageslicht stehen, so tritt selbst nach Verlauf von einigen Wochen keine Entfärbung ein. Es ist auch keine Bromwasserstoffentwickelung zu beobachten.

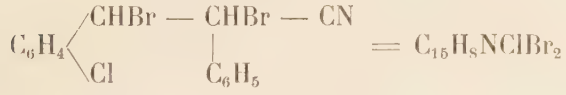
Bezugnehmend auf eine Angabe Baeyer's [1]), nach welcher die o-Nitrozimtsäure ein Dibromid durch Eintragen in unverdünntes Brom bildet, wurde auch das obige, fein gepulverte Nitril in gleicher Weise behandelt. Es löste sich momentan unter geringer Bromwasserstoffentwickelung. Mit Rücksicht auf letztere, welche eine substituierende Wirkung des Broms anzeigte, wurde es unterlassen, die Reaktion z. B. durch schwaches Anwärmen oder durch Zuhilfenahme des direkten Sonnenlichtes zu befördern. Nach kurzem Stehen wurde das Gemisch in eine Schale gegossen, damit sich das Brom leichter verflüchtigen könne. Nach Verdunstung desselben wurde

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 2257.

der Rückstand auf Thon abgepresst und aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltene Verbindung zeigte bei mehrfach wiederholter Darstellung einen wechselnden Schmelzpunkt, nämlich zwischen 136° und 145°.

Es wurden von dieser Substanz mehrere Analysen und zwar sowohl Kohlenwasserstoff- wie auch Brom-Bestimmungen gemacht, die jedoch alle unbefriedigende Resultate lieferten.

Das zu erwartende Dibromid von der Formel



hätte

C 45,29 %
H 2,01 %
Br 40,00 %

erfordert; für ein durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff daraus etwa entstandenes Monobrom-nitril, $C_{15}H_7NClBr$, berechnet sich der Prozentgehalt

C 56,52 %
H 2,82 %
Br 25,10 %

Gefunden wurden z. B.:

C 49,34 %
H 2,60 %
Br 32,38 %

Diese Zahlen zeigen, dass das ungesättigte Nitril zwar Bromatome aufgenommen hat; jedoch ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch entstanden, das in seine Komponenten zu zerlegen leider nicht gelang.

Versuche zur Verseifung des α-Phenyl-o-Chlorzimtsäurenitrils.

Es wurde nun der Wunsch rege, die Cyangruppe des obigen Nitrils zu verseifen. Die dabei zu erwartende α-Phenyl-o-Chlorzimtsäure sollte weiter durch Abspaltung von Kohlendioxyd in ein o-Chlorstilben,

übergeführt werden, das bisher nicht bekannt ist, und das in stereochemischer Hinsicht interessant wäre.

In dieser Absicht wurden mehrere Versuche angestellt. Aber weder Kalilauge in verschiedenen Konzentrationen noch Schwefelsäure oder Salzsäure unter Druck vermochten eine Verseifung herbeizuführen. Entweder wurde die Nitril-Gruppe überhaupt nicht angegriffen, oder das ganze Produkt wurde verschmiert, so beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr.

Diese Beobachtung kann um so weniger Wunder nehmen, als schwer bezw. nicht verseifbare Nitrile häufig und besonders oft in letzter Zeit aufgefunden worden sind. Es sei hier nur darauf hingewiesen, dass G. Heyl und V. Meyer [1]) die Verseifung des Triphenylacrylsäurenitrils,

$$C_6H_5 - C - CN$$

$$C_6H_5 - C - C_6H_5 \quad ,$$

nur auf Umwegen und mit grossen Schwierigkeiten durchsetzen konnten. Triphenylacrylsäurenitril ergab

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1799 und 2785.

nämlich nach 48-stündigem Kochen mit alkoholischem Kali unter geringer Ammoniakentwickelung nur das Säureamid von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CO - NH_2 \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5 - C - C_6H_5 \end{array} .$$

Dieses konnte dann durch Einwirkung von salpetriger Säure [1]) in die entsprechende Carbonsäure verwandelt werden, die sich aus dem Nitril direkt nicht erhalten liess.

Ebenso teilt Henze [2]) mit, dass das Triphenylglutarsäurenitril,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CN \\ \\ C_6H_5 - CH \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - CH - CN \end{array} ,$$

sich nur äusserst schwierig verseifen lasse. Henze bewirkte endlich die Verseifung dadurch, dass er die Substanz in ganz kleinen Portionen mit überschüssiger rauchender Salzsäure im Einschmelzrohr 6 Stunden lang erhitzte, also unter Bedingungen, unter welchen bei dem α-Phenyl-o-Chlorzimtsäurenitril Verschmierung erfolgte.

In ähnlicher Weise giebt Frost [3]) an, dass sich aus seinem sogenannten α-Phenylanisacrylsäurenitril,

$$\begin{array}{l} CH_3O.\,C_6H_4 - CH = C - CN \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \end{array} ,$$

---

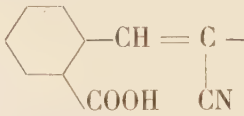
[1]) Nach Bouveault, Bulletin de la Société chimique, 3. série, **9**, 369.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 3061.

[3]) Ann. der Chem. **250**, 160.

die zugehörige Säure durch Verseifen in reiner Form nicht darstellen lasse.

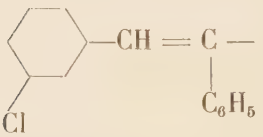
Endlich sei noch erwähnt, dass auch Wrotnowski [1]) die Verseifung der β-Cyanstilben-o-carbonsäure,



zur Dicarbonsäure nicht gelang.

2) Mit m-Chlorbenzaldehyd:

α-Phenyl-m-Chlorzimtsäurenitril,



Die Kondensation von m-Chlorbenzaldehyd mit Benzylcyanid wurde unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführt wie mit dem o-Isomeren.

Das erhaltene Rohprodukt wurde aus 93 %igem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es sich in farblosen, mikroskopisch kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 75° ausschied. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Die Verbindung ist in folgenden siedenden Lösungsmitteln löslich: Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

Die Analyse des bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers hatte folgendes Ergebnis:

[1]) Inaug.-Dissertation. Freiburg (Schweiz), 1899, S. 44 u. 49.

I. 0,1890 g Substanz gaben
0,5201 g Kohlendioxyd und
0,0740 g Wasser.

II. 0,2128 g Substanz gaben
12 ccm feuchten Stickstoff bei
21° und 709 mm Druck.

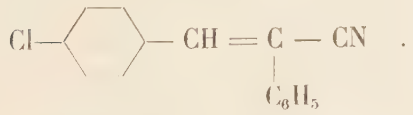
	Gefunden :		Berechnet für $C_{15}H_{10}NCl$:
	I.	II.	
C	75,05	—	C 75,17 %
H	4,35	—	H 4,17 %
N	—	5,93	N 5,84 %

Die Entstehungsweise und die Analyse der Verbindung lassen über ihre Natur als α-Phenyl-m-Chlorzimtsäurenitril keinen Zweifel.

Auch bei diesem Kondensationsprodukt wurden, wie beim o-Chlor-Isomeren, Versuche zur Bromaddition angestellt, die leider wieder negative Resultate lieferten. Ebensowenig gelang es, eine Verseifung der Nitrilgruppe herbeizuführen.

3) Mit p-Chlorbenzaldehyd :

α-Phenyl-p-Chlorzimtsäurenitril,



Die Kondensation von p-Chlorbenzaldehyd mit Benzylcyanid erfolgte wieder in derselben Weise wie mit dem o-Chlorbenzaldehyd. Das Rohprodukt krystallisiert aus 93 %igem Alkohol in weissen Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 106°.

Sie lösen sich beim Erwärmen in denselben Lösungsmitteln wie die vorstehend beschriebene Verbindung. Auch hier lässt die Ausbeute nichts zu wünschen übrig.

Zur Analyse wurde der Körper bei 70° getrocknet. Sie bestätigte, dass das Reaktionsprodukt die erwartete Zusammensetzung hatte :

I. 0,1892 g Substanz gaben
0,1740 g Silberchlorid.

II. 0,1905 g Substanz gaben
10,9 ccm feuchten Stickstoff bei
24° und 703 mm Druck [1]).

Gefunden :		Berechnet für $C_{15}H_{10}NCl$:
I.	II.	
N —	5,95	N 5,84 %
Cl 14,95	—	Cl 14,82 %

Versuche, das Nitrilprodukte zu verseifen, blieben auch hier erfolglos, und gleich den isomeren Verbindungen aus dem o- und dem m-Chlorbenzaldehyd zeigte das vorliegende Nitril keine Neigung, Brom zu addieren. Dieser Befund war beim p-Chlornitril nicht überraschend, da ja auch das Produkt aus p-Nitrobenzaldehyd sich als bromadditionsunfähig erwiesen hatte (vergl. die Einleitung). Beim o- und namentlich beim m-Chlornitril ist die Indifferenz gegen Brom aber auffallend, weil die entsprechenden Nitroderivate sie nicht zeigen.

Es wurde nun untersucht, wie sich das Verhalten gegen Brom bei den Produkten aus den drei Chlorbenzaldehyden und Cyanessigsäure gestalten würde.

---

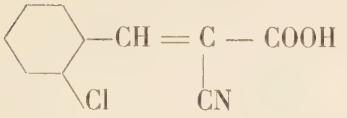
[1]) Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer, 1886) entnommen.

III.

Kondensationen mit Cyanessigsäure.

1) Mit o-Chlorbenzaldehyd:

α-Cyan-o-Chlorzimtsäure,



Die Kondensationen von Aldehyden mit Cyanessigsäure oder mit deren Ester sind bereits sehr vielfach untersucht worden:

Carrick[1]), Bechert[2]), Riedel[3]), Fiquet[4]), Heuck[5]), Charon[6]), Strebel[7]) und Tiemann[7]) haben sich damit beschäftigt. Bistrzycki und Wedel[8]) haben die Reaktion auf o-Aldehydsäuren übertragen.

Als Kondensationsmittel wurde bei den im folgenden beschriebenen Versuchen nach dem Vorgange von Strebel sehr konzentrierte Natronlauge benutzt.

Ein Gemisch von 1,42 g o-Chlorbenzaldehyd (ein Molekül) mit einer Lösung von 0,85 g Cyanessigsäure (ein Molekül) in 2,5 ccm Wasser wird mit 2,6 g roher, 30 %iger Natronlauge versetzt und unter zeitweiser Ab-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **45**, 500.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **50**, 1.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. N. F. **54**, 533.
[4]) Ann. Chim. Phys. [6] **29**, 433.
[5]) Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2625.
[6]) Bull. de la Soc. chim. [3] **19**, 210.
[7]) Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 3329.
[8]) Archives des Sciences phys. et natur. [4], **8**, 389 (1899).

kühlung tüchtig durchgeschüttelt. Der Aldehyd geht dabei bald in Lösung. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt das Ganze gewöhnlich zu einem dicken Brei, der aus dem Natriumsalz des entstandenen Kondensationsproduktes besteht, und der bei Zusatz von Wasser sich sogleich auflöst. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Salzsäure ein weisser Niederschlag, der, abfiltriert und aus Eisessig (unter Zusatz von etwas Wasser) umkrystallisiert, kleine, farblose, glänzende Prismen bildet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 205°. Sie sind in der Hitze sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol und fast unlöslich in Ligroin.

Wie vorauszusehen war, werden sie von verdünnter kalter Sodalösung sofort aufgenommen, was ihre Säurenatur dokumentiert.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 80° getrocknet und lieferte dann folgende Zahlen:

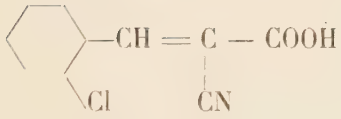
0,1845 g Substanz gaben
11,6 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 719 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6O_2NCl$:
N 6,89	N 6,74 %

Wie die Analyse zeigt, liegt hier ein Körper von der erwarteten Zusammensetzung vor, der durch Einwirkung von je einem Molekül o-Chlorbenzaldehyd und Cyanessigsäure unter Austritt von Wasser entstanden ist:

$$C_7H_5OCl + C_3H_3O_2N = C_{10}H_6O_2NCl + H_2O \ .$$

Bildungsweise, Verhalten und Zusammensetzung sprechen dafür, dass dem Kondensationsprodukt die Konstitutionsformel zukommt:



wonach es als α-Cyan-o-Chlorzimtsäure zu bezeichnen ist.

Um festzustellen, ob die Säure leicht Kohlendioxyd abspalte, wurde eine Probe im Reagenzglase im Schwefelsäurebade erhitzt, bis der Körper vollkommen geschmolzen war und keine Gas-Bläschen mehr sichtbar waren. Der erkaltete Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Schon seine Löslichkeit in verdünnter Sodalösung deutete darauf hin, dass die Carboxylgruppe intakt geblieben war.

Die Analyse ergab denn auch Zahlen, die mit den für die unveränderte Säure berechneten übereinstimmten:

0,2122 g Substanz gaben
0,4632 g Kohlendioxyd und
0,0605 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6O_2NCl$:	Berechnet für C_9H_6NCl:
C 57,32	C 57,83	C 66,05 %
H 3,16	H 2,89	H 3,66 %

Nun wurde auch hier die Bromaddition versucht. Allein selbst beim Lösen der Verbindung in unverdünntem Brom trat keine Addition ein. Dieselbe blieb auch aus, oder trat höchstens in geringem Umfang ein, als der Körper in Eisessig gelöst und ein Strom von trockenem Chlor bezw. Salzsäuregas eingeleitet wurde.

Zwar war der Schmelzpunkt der mit Chlor oder mit Salzsäuregas behandelten Substanz etwas verschieden von dem des Ausgangmaterials, ein Zeichen, dass eine Veränderung mit diesem vorgegangen war; jedoch gaben die Analysen keine stimmenden Zahlen. Z. B. lieferte

eine mit Chlor behandelte Substanzprobe folgende Daten :

0,1855 g Substanz gaben
0,3552 g Kohlendioxyd und
0,0502 g Wasser.

Gefunden :

C 52,22 %
H 2,39 %

Berechnet für $C_{10}H_5O_2NCl_3$:		Berechnet für $C_{10}H_7O_2NCl_2$:		Berechnet für $C_{10}H_6O_2NCl$:	
C	43,80 %	C	49,58 %	C	57,83 %
H	2,15 %	H	2,06 %	H	2,89 %

sodass augenscheinlich auch hier Mischprodukte entstanden waren.

Fiquet, der Kondensationen von Benzaldehyden mit Cyanessigsäure ausgeführt hatte und an die Kondensationsprodukte Brom addieren wollte, konnte auch zu keinen positiven Resultaten gelangen [1]).

Schliesslich wurde noch die Verseifung der Nitrilgruppe in der obigen Cyanchlorzimtsäure angestrebt. Die Versuche boten jedoch auch hier unerwartete Schwierigkeiten. Kochen mit alkoholischem Kali sowie Erhitzen mit Säuren im Einschmelzrohr liessen den Körper unverändert.

Silbersalz.

Um die α-Cyan-o-Chlorzimtsäure als eine einbasische Säure zu charakterisieren, wurde das Silbersalz derselben dargestellt.

0,5 g der Säure wurden fein zerrieben, in Wasser suspendiert und durch Hinzugeben von wenigen Tropfen

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [6] **29**, 444.

Ammoniak in Lösung gebracht. Die so erhaltene Lösung des Ammoniumsalzes wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Ammoniak zu vertreiben; dann wurde sie abgekühlt und mit Silbernitratlösung versetzt, wodurch sofort ein flockiger, weisser Niederschlag gefällt wurde.

Dieser wurde mit Wasser ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Er ist gegen die Einwirkung des Lichtes verhältnismässig sehr beständig und wird nur ganz allmählich geschwärzt.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0,1689 g Substanz lieferten
0,0503 g metallisches Silber.

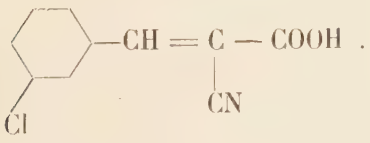
II. 0,2231 g Substanz gaben
0,0936 g Silbersulfat.

Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_5O_2NClAg$:
I.	II.	
Ag 34,35	34,30	Ag 34,34 %

Das bei der ersten Analyse erhaltene metallische Silber wurde auf seine Reinheit besonders geprüft (in Salpetersäure gelöst). Es enthielt nur Spuren von Silberchlorid, trotzdem es doch aus einer chlorhaltigen Substanz stammte.

2) Mit m-Chlorbenzaldehyd:

α-Cyan-m-Chlorzimtsäure,



Die Kondensation von m-Chlorbenzaldehyd mit Cyanessigsäure wurde genau unter denselben Bedingungen ausgeführt wie die mit dem o-Chlorderivat. Das erhaltene Produkt wurde wieder aus Eisessig umkrystallisiert, aus dem es in Form von schwach gelblich gefärbten, zu Aggregaten vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 175° erhalten wurde. Von Alkohol, Eisessig und Toluol werden sie in der Hitze gelöst; schwer löslich sind sie in Benzol, unlöslich in Ligroin und Kohlenstofftetrachlorid.

Die Analyse der bei 125° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1774 g Substanz gaben
0,3759 g Kohlendioxyd und
0,0485 g Wasser.

II. 0,1895 g Substanz gaben
12,2 ccm feuchten Stickstoff bei
19° und 711 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_6O_2NCl$:	
	I.	II.		
C	57,78	—	C	57,83 %
H	3,03	—	H	2,89 %
N	—	6,95	N	6,74 %

Die Verbrennung wurde mit Hilfe von gepulvertem Kupferoxyd ausgeführt, da einige vorhergehende Analysen, bei denen die Substanz im Platinschiffchen verbrannt worden war, um 4 % zu niedrige Resultate für den Kohlenstoffgehalt ergeben hatten. In Analogie mit der oben beschriebenen o-chlorierten Säure ist der Körper als α-Cyan-m-Chlorzimtsäure aufzufassen.

Auch hier wurden Halogenadditions- sowie Verseifungsversuche angestellt, die leider wieder negative Resultate lieferten.

Natriumsalz.

Zur näheren Charakterisierung der Säure wurde ihr Natriumsalz dargestellt: 0,5 g Säure wurden fein zerrieben und in Wasser suspendiert, wonach durch Zusatz von wenigen Tropfen Sodalösung die Substanz glatt gelöst wurde. Nach Hinzugabe eines Überschusses von Soda schied sich das Natriumsalz in kleinen, farblosen Nadeln ab.

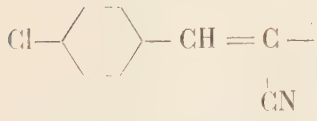
Est ist zwar eine bei vielen Säuren beobachtete Thatsache, dass ihre Natriumsalze in überschüssiger Sodalösung unlöslich oder sehr schwer löslich sind, während sie sich in reinem Wasser ganz leicht lösen; allein nicht oft lässt sich diese Erscheinung so prägnant wahrnehmen wie in diesem Falle. Das ausgeschiedene Natriumsalz wurde im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert:

0,2388 g Substanz gaben
0,0753 g Natriumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7O_2NClNa$:
Na 9,79	Na 10,02 %

3) Mit p-Chlorbenzaldehyd:

α-Cyan-p-Chlorzimtsäure.



Bei der Kondensation mit p-Chlorbenzaldehyd wurde genau so verfahren wie bei den anderen beiden Chlorbenzaldehyden.

Das Reaktionsprodukt wurde wieder aus Eisessig unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert und dabei in farblosen, kleinen Tafeln oder flachen Prismen erhalten, die bei 189–190° schmelzen.

Sie sind in der Hitze löslich in Eisessig, Alkohol, Toluol und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 95° getrocknet:

I. 0,2030 g Substanz gaben
0,4289 g Kohlendioxyd und
0,0559 g Wasser.

II. 0,1771 g Substanz gaben
11,2 ccm feuchten Stikstoff bei
20° und 714 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_6O_2NCl$:
	I.	II.	
C	57,62	—	C 57,83 %
H	3,05	—	H 2,89 %
N	—	6,82	N 6,74 %

Die Entstehungsweise, die Zusammensetzung und das Verhalten des Körpers begründen die obige Konstitutionsformel.

Auch bei dieser Verbindung konnten weder Halogenadditionen noch eine Verseifung erreicht werden.

Natriumsalz.

Genau wie bei der m-Chlor-α-Cyanzimtsäure wurde auch von dem p-Isomeren das Natriumsalz dargestellt, welches sich ebenfalls durch Schwerlöslichkeit in konzentrierter Sodalösung auszeichnete und auch in kleinen, farblosen Nadeln krystallisierte.

Nachdem das Salz im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, führte die Analyse zu folgenden Zahlen :

0,1795 g Substanz gaben
0,0553 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{10}H_7O_2NClNa$:
Na 9,99	Na 10,02 %

Wie sich aus dem Vorstehenden ergiebt, addieren die aus den drei Chlorbenzaldehyden und Cyanessigsäure entstandenen ungesättigten Säuren Brom nur sehr mangelhaft oder gar nicht. Das Gleiche ist bereits bei vielen andern ungesättigten Säuren beobachtet worden. Ein Teil derselben liefert aber Ester, welche, im Gegensatz zu den freien Säuren, Brom anlagern.

Das gilt z. B. für die $\Delta\alpha,\beta$-Hydromuconsäure von Rupe [1],

$$CH = CH - COOH$$
$$CH_2 - CH_2 - COOH,$$

die selbst kein Brom addiert, während ihr Ester damit ein Dibromid bildet.

Um zu erfahren, wie sich die Ester der drei α-Cyanchlorzimtsäuren in dieser Hinsicht verhalten würden, wurden jene nun mit Hilfe von Cyanessigsäureäthylester dargestellt.

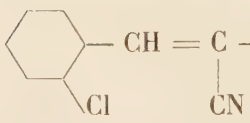
[1]) Ann. der Chem. **256**, 21.

IV.

Kondensationen mit Cyanessigester.

1) Mit o-Chlorbenzaldehyd:

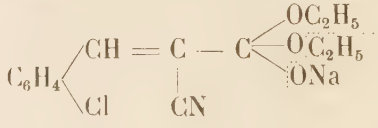
α-Cyan-o-Chlorzimtsäureäthylester,



Als Kondensationsmittel diente, wie bei den Produkten aus Benzylcyanid, wieder das Natriumäthylat.

1,42 g o-Chlorbenzaldehyd (1 Molekül) und 1,15 g Cyanessigester (1 Molekül) wurden in einer geringen Menge absoluten Alkohols gelöst und mit einer Lösung von 0,3 g metallischem Natrium (etwas mehr als ein Atom) in 14 ccm absolutem Alkohol übergossen. Die Kondensation scheint der Hauptsache nach sehr rasch zu verlaufen; dennoch wurde das Gemisch mehrere Stunden sich selbst überlassen und erst dann mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Man sollte meinen, dass letzteres überflüssig wäre, weil ja hier nicht, wie im vorigen Falle, eine Säure frei zu machen ist.

In Wirklichkeit wird die Hauptmenge des Kondensationsproduktes aber erst beim Zusatz der Salzsäure gefällt. Möglicherweise bildet sich anfänglich ein in Wasser lösliches Additionsprodukt von der Formel



das erst durch die Salzsäure in den Ester und Natriumäthylat (bezw. Alkohol und Natriumchlorid) zerlegt wird, wie es die gestrichelte Linie andeutet.

Der ausgefällte weisse Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem er sich in prachtvollen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 63° ausschied.

In Alkohol, Benzol und Chloroform ist die Substanz schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger in Ligroin.

Der bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1936 g Substanz gaben
0,4320 g Kohlendioxyd und
0,0743 g Wasser.

II. 0,2577 g Substanz gaben
0,0489 g Silberchlorid.

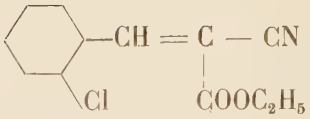
	Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2NCl$:
	I.	II.	
C	61,08	—	C 61,14 %
H	4,33	—	H 4,24 %
Cl	—	14,84	Cl 15,07 %

Die Analyse beweist, dass der Körper durch den Austritt eines Moleküls Wasser aus je einem Molekül o-Chlorbenzaldehyd und Cyanessigester entstanden ist:

$$C_7H_5OCl + C_5H_7NO_2 = C_{12}H_{10}O_2NCl + H_2O \ .$$

Demnach und mit Rücksicht darauf, dass das Reaktionsprodukt in verdünnter Sodalösung unlöslich ist, ist nicht daran zu zweifeln, dass die Kondensation normal, d. h. wie mit Benzaldehyd [1]) verlaufen ist und zu einem ungesättigten Ester von der Formel

[1]) Carrick, Journ. f. pr. Chem. N. F. **45**, 501.



geführt hat.

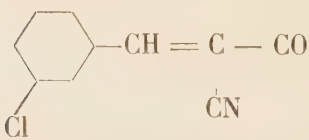
Um die Addition von Brom, Chlor oder Salzsäuregas an den Ester zu bewirken, wurden je 2 g desselben in Chloroform gelöst und mit Brom (2 g) versetzt bezw. trockenes Chlor oder Salzsäuregas in die Chloroformlösung längere Zeit eingeleitet. Sodann wurde die klar gebliebene Lösung eingedampft. Der Rückstand erwies sich als unveränderter Ester.

Nun wurde ein anderer Versuch angestellt, indem der Ester direkt in Brom gelöst und das Brom verdunsten gelassen wurde; aber auch hierbei blieb der Ester unverändert.

Der α-Cyan-o-Chlorzimtsäureäthylester verhält sich also nicht wie der oben erwähnte Ester der △ α, β-Hydromuconsäure, sondern ist mit dem α-Cyanzimtsäureäthylester selbst zu vergleichen, der nach Carrick[1]) ebensowenig Brom addiert wie die zugehörige Säure.

2) **Mit m-Chlorbenzaldehyd:**

α-Cyan-m-Chlorzimtsäureäthylester,



Bei der Kondensation mit m-Chlorbenzaldehyd wurde genau so verfahren wie bei der mit dem o-Isomeren.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. (N.F.) **42**, 159 und **45**, 504.

Zur Analyse wurde die erhaltene Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in schön ausgebildeten, fast farblosen, kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 104° gewonnen, die in Benzol und Eisessig schon in der Kälte, in Alkohol beim gelinden Erwärmen löslich sind.

Nachdem der Körper bei 75° getrocknet war, hatte die Analyse folgende Resultate:

I. 0,1936 g Substanz gaben
0,4311 g Kohlendioxyd und
0,0762 g Wasser.

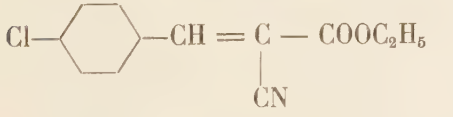
II. 0,1945 g Substanz gaben
11,2 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 703 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2NCl$:
	I.	II.	
C	60,82	—	C 61,14 %
H	4,37	—	H 4,24 %
N	—	6,11	N 5,94 %

Die Versuche, bei diesem α-Cyan-m-Chlorzimtsäureäthylester Halogenadditionen zu erzielen, verliefen auch nur negativ.

3) Mit p-Chlorbenzaldehyd:

α-Cyan-p-Chlorzimtsäureäthylester,



Nachdem auch aus dem p-Chlorbenzaldehyd unter denselben Bedingungen wie bei den anderen beiden

Isomeren ein Kondensationsprodukt mit Cyanessigester entstanden war, wurde es in verdünntem Alkohol gelöst, aus welchem es in kleinen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 95° auskrystallisierte.

Die Substanz wurde bei 70° getrocknet und der Analyse unterwofen, wobei Zahlen erhalten wurden, die dem erwarteten α-Cyan-p-Chlorzimtsäureäthylester entsprechen:

I. 0,1889 g Substanz gaben
0,4222 g Kohlendioxyd und
0,0721 g Wasser.

II. 0,1260 g Substanz gaben
7 ccm feuchten Stickstoff bei
13° und 701 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2NCl$:
	I.	II.	
C	61,08	—	C 61,14 %
H	4,30	—	H 4,24 %
N	—	6,06	N 5,94 %

Auch bei diesem Körper verliefen die Versuche, Halogenadditionen zu bewirken, ohne Resultat.

Die Ausbeuten bei allen drei α-Cyan-Chlorzimtsäureäthylestern sind gut.

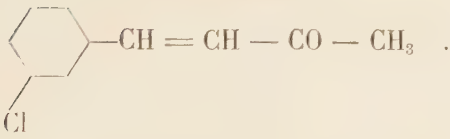
Die im folgenden beschriebenen Kondensationsprodukte wurden im wesentlichen zur Charakterisierung der Chlorbenzaldehyde dargestellt. Das Studium ihres Verhaltens gegen Halogene oder Halogenwasserstoffsäuren bleibt späteren Untersuchungen überlassen.

V.

Kondensationen mit Aceton.

1) Mit m-Chlorbenzaldehyd;

m-Chlor-Benzalaceton.



Das o-Chlor-Benzalaceton ist bereits von Vorländer[1]) dargestellt worden.

Das m-Chlorprodukt lässt sich nach der für das o-Derivat gegebenen Vorschrift unschwer erhalten:

Eine Lösung von 1 g m-Chlorbenzaldehyd (3/4 Moleküle) in 2,5 g Aceton (5 Moleküle) und 10 ccm 10 %iger Natronlauge wurde in 100 ccm Wasser gegossen. Es schied sich sofort ein weisser Niederschlag aus, der sich bei mehrstündigem Stehen beträchtlich vermehrte. Nachdem derselbe abgesaugt war, wurde er aus 93 %igem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem er sich in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 115° abschied. Diese sind schon in der Kälte leicht löslich in Eisessig und in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Die bei 60° getrocknete Substanz wurde verbrannt:

I. 0,1880 g Substanz gaben
0,4581 g Kohlendioxyd und
0,0884 g Wasser.

[1]) Ann. der Chem. **294**, 291.

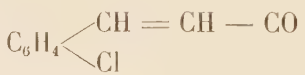
II. 0,2560 g Substanz gaben
0,0505 g Silberchlorid.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{10}H_9OCl$:
	I.	II.	
C	66,45	—	C 66,48 %
H	5,22	—	H 4,99 %
Cl	—	19,42	Cl 19,66 %

Hiermit ist bewiesen, dass der Körper unter Wasseraustritt aus einem Molekül Chlorbenzaldehyd und einem Molekül Aceton entstanden ist:

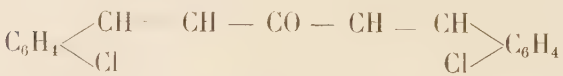
$$C_7H_5OCl + C_3H_6O = C_{10}H_9OCl + H_2O \ .$$

In Analogie mit den zahlreichen anderen Kondensationsprodukten von Aldehyden mit Aceton ist die vorliegende Verbindung als m-Chlorbenzalaceton,



zu betrachten.

Ein Bis-Chlorbenzalaceton [1]), $C_{17}H_{12}OCl_2$ =



würde 67,32 % C und 3,96 % H enthalten, ist also ausgeschlossen.

---

[1]) Vergl. das Dibenzylidenaceton von Claisen (u. Ponder), Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 2471 und Ann. der Chem. **223**, 139.

2) **Mit p-Chlorbenzaldehyd :**

p-Chlor-Benzalaceton,

Die Kondensation von Aceton mit p-Chlorbenzaldehyd wurde genau so ausgeführt wie beim m-Chlorbenzaldehyd.

Das Produkt wurde aus 93 %igem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es sich in Form eines schwach gelblich gefärbten Niederschlages abscheidet, der unter dem Mikroskop aus Blättchen oder flachen Prismen bestehend erscheint. Dieselben schmelzen nach vorhergehendem Erweichen bei 187-189° und sind beim Erwärmen leicht löslich in Benzol und Eisessig, dagegen ziemlich schwer löslich selbst in siedendem Alkohol. In Ligroin sind sie so gut wie unlöslich.

Die Substanz wurde bei 120° getrocknet.

Analysenresultate :

0,1759 g Substanz gaben
0,4291 g Kohlendioxyd und
0,0825 g Wasser.

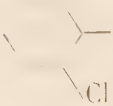
Gefunden :		Berechnet für $C_{10}H_9OCl$:	
C	66,52	C	66,48 %
H	5,21	H	4,99 %

VI.

Kondensationen mit Acetophenon.

1) Mit o-Chlorbenzaldehyd:

o-Chlor-Benzalacetophenon oder o-Chlorcinnamenyl-phenylketon.



$$C_6H_4Cl\text{—}CH = CH\text{—}CO\text{—}C_6H_5 \quad .$$

Ebenso leicht wie mit Aceton kondensiert sich der Benzaldehyd mit Acetophenon [1]:

$$C_7H_5OCl + C_8H_8O = C_{15}H_{11}OCl + H_2O \quad .$$

Auch in dieser Reaktion verhalten sich die Chlorbenzaldehyde dem Benzaldehyd analog. Die Ausbeuten an den entstehenden Produkten sind ziemlich gut.

Zur Darstellung des o-Chlorketons verfährt man am besten in folgender Weise:

Eine Lösung von 0,25 g metallischem Natrium (ein Atom) in 10 ccm absolutem Alkohol wird zu einer Lösung von 1,4 g o-Chlorbenzaldehyd (ein Molekül) und 1,2 g Acetophenon (ein Molekül) hinzugethan. Da sich das Reaktionsgemisch dabei erwärmt, kühlt man es unter dem Strahle der Wasserleitung.

Es scheidet sich bald ein hellgelber, schleimiger Niederschlag aus, welcher aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° krystallisiert.

[1]) Claisen, Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 657.

Sie wurden bei 70° getrocknet und analysiert:

0,1847 g Substanz gaben
0,5033 g Kohlendioxyd und
0,0789 g Wasser.

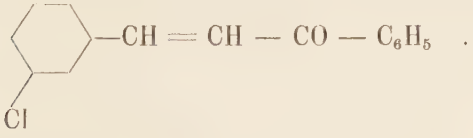
Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{11}OCl$:	
C	74,30	C	74,22 %
H	4,75	H	4,53 %

Die Substanz löst sich leicht in warmem Alkohol und noch leichter, schon in der Kälte, in Eisessig, Chloroform, Aceton und Toluol.

Die oben gegebene Konstitutionsformel der Verbindung folgt aus ihrer Bildungsweise und steht mit dem Resultat der Analyse im Einklang.

2) Mit m-Chlorbenzaldehyd:

m-Chlor-Benzalacetophenon oder m-Chlorcinnamenyl-phenylketon.



Die Kondensation des Acetophenons mit m-Chlorbenzaldehyd wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt wie die mit dem o-Chloraldehyd. Das Reaktionsprodukt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es sich in glänzenden, farblosen, abgestumpften Prismen vom Schmelzpunkt 85° ausschied. Es wurde zur Analyse bei 65° getrocknet.

I. 0,1993 g Substanz gaben
0,3425 g Kohlendioxyd und
0,0839 g Wasser.

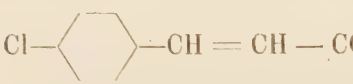
II. 0,2323 g Substanz gaben
0,0451 g Silberchlorid.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{15}H_{11}OCl$:
C	74,23	—	C 74,22 %
H	4,67	—	H 4,53 %
Cl	—	14,50	Cl 14,63 %

Die Löslichkeitsverhältnisse des m-Chlorderivates ähneln denen des p-Isomeren sehr.

3) Mit p-Chlorbenzaldehyd:

p-Chlor-Benzalacetophenon oder p-Chlorcinnamenyl-phenylketon.



Analog den Kondensationen mit dem o- und dem m-Isomeren wurde die mit p-Chlorbenzaldehyd ausgeführt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Reaktionsprodukt in kleinen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 118° liegt. Nach dem Trocknen bei 90° lieferten sie bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1847 g Substanz gaben
0,5033 g Kohlendioxyd und
0,0789 g Wasser.

II. 0,2596 g Substanz gaben
0,0502 g Silberchlorid.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{15}H_{11}OCl$:
C	74,31	—	C 74,22 %
H	4,75	—	H 4,53 %
Cl	—	14,41	Cl 14,63 %

Die Löslichkeitsverhältnisse des vorliegenden p-Chlorbenzalacetophenons sind im wesentlichen dieselben wie beim o- und beim m-Isomeren.

VII.

Kondensationen mit Acetessigester.

Durch Einwirkung von Aldehydammoniak auf Acetessigester erhielt Hantzsch einen Hydrocollidindicarbonsäurester.

Die Erklärungen [1]), welche Hantzsch zu dieser hoch bedeutsamen Synthese gab, konnten dahin gedeutet werden, als wenn nur das Aldehydammoniak selbst dieser Reaktion fähig wäre, während z. B. Benzaldehyd und Ammoniak, die bekanntlich für sich allein keinen Benzaldehydammoniak,

$$C_6H_5 - CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$

sondern Hydrobenzamid, $(C_6H_5CH)_3N_2$, ergeben, als unfähig betrachtet werden konnten, mit Acetessigester einen Hydrocollidinabkömmling zu bilden.

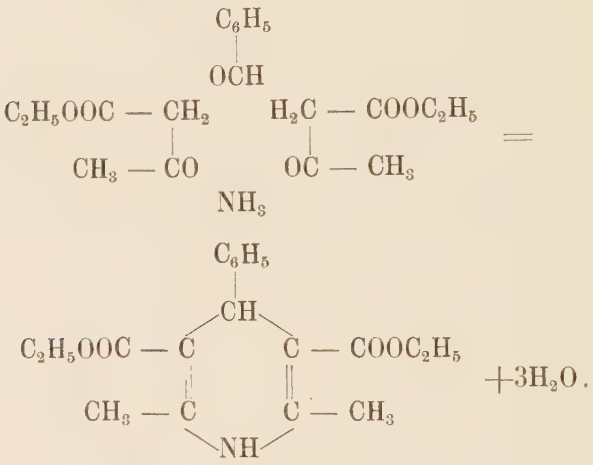
R. Schiff und J. Puliti [2]) haben gezeigt, dass diese Auffassung unzutreffend wäre, dass vielmehr aus Acetessigester, Benzaldehyd und Ammoniak leicht ein Phenyldihydrolutidindicarbonsäurediäthylester erhalten werden kann. Sie schliessen daraus, dass der Bildung des Hydrobenzamids die eines Benzaldehydammoniaks vorausgehe.

---

[1]) Ann. der Chem. **215**, 72 ff.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **16**, 1607; vrgl. auch Knoevenagel und Stang, ebenda **31**, 742.

Nach späteren Untersuchungen von Hantzsch [1]), kann man annehmen, dass die Reaktion — wenn man von den Zwischenphasen absieht — etwa durch das folgende Schema ausgedrückt wird:



Auf diese Versuche von Schiff und Puliti gestützt, wurden die drei Chlorbenzaldehyde mit Ammoniak und Acetessigester kondensiert.

1) Mit o-Chlorbenzaldehyd

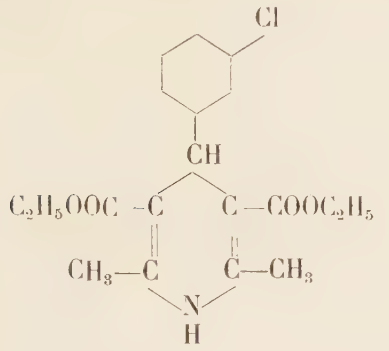
konnte nur ein Öl erhalten werden, das anscheinend nicht einheitlich war, und dessen Reinigung nicht gelang.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 1512; vrgl. auch Lachowicz, Monatsh. f. Chem. **17**, 343 ff, sowie Knoevenagel, a. a. O., und Rabe und Billmann, Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 3806.

2) Mit m-Chlorbenzaldehyd:

m-Chlorphenyl-dihydrolutidindicarbonsäure-diäthylester,



1,4 g m-Chlorbenzaldehyd (ein Molekül) wurden mit 2,6 g Acetessigester (zwei Moleküle) und einem dem Gemisch dieser beiden Komponenten gleichen Volumen alkoholischen Ammoniaks auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 7 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten wurde zu der alkoholischen Lösung Wasser hinzugefügt, worauf sich ein gelbes Öl zu Boden setzte, das bald erstarrte.

Dieses Produkt wurde in verdünntem Alkohol gelöst, aus welchem es sich in schwach gelblich gefärbten, kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 146–147° ausschied. Sie sind schon in gelinder Wärme löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich selbst in warmer verdünnter Salzsäure.

Die Substanz wurde bei 75° getrocknet und analysiert:

I. 0,2244 g Substanz gaben
8,6 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 701 mm Druck.

II. 0,1964 g Substanz gaben
0,4516 g Kohlendioxyd und
0,1120 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{19}H_{22}O_4NCl$:	
	I.	II.		
N	4,15	—	N	3,85 %
C	—	62,69	C	62,72 %
H	—	6,33	H	6,05 %

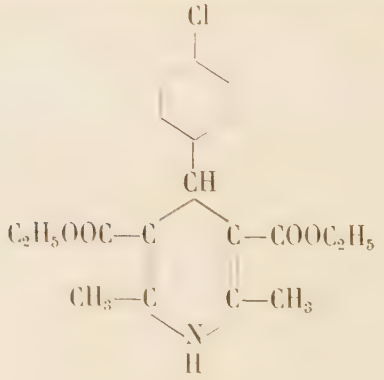
Wie die Analyse zeigt, ist ein Kondensationsprodukt der erwarteten Zusammensetzung entstanden, indem ein Molekül Chlorbenzaldehyd und zwei Moleküle Acetessigester mit einem Molekül Ammoniak unter Austritt von zwei Molekülen Wasser auf einander eingewirkt haben :

$$C_7H_5OCl + 2C_6H_{10}O_3 + NH_3 \quad C_{19}H_{22}O_4NCl + 2H_2O \ .$$

Mit Rücksicht auf den Verlauf der Reaktion beim Acetaldehydammoniak und beim Benzaldehyd und Ammoniak dürfte auch das in Rede stehende Produkt als ein Hydrolutidindicarbonsäurederivat im Sinne der obigen Konstitutionsformel aufzufassen sein.

3) Mit p-Chlorbenzaldehyd :

p-Chlorphenyl-dihydrolutidindicarbonsäure-diäthylester.



Die Kondensation wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt wie beim m-Chloraldehyd. Die entstandene Substanz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in schwach gelblichen, oft zu Aggregaten vereinigten, wohl ausgebildeten, glänzenden, kurzen Prismen vom Schmelzpunkt 150° erhalten.

Analyse des bei 75° getrockneten Körpers:

I. 0,1783 g Substanz gaben
0,4092 g Kohlendioxyd und
0,0921 g Wasser.

II. 0,2611 g Substanz gaben
10,1 ccm feuchten Stickstoff bei
20° und 708 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{19}H_{22}O_4NCl$:	
	I.	II.		
C	62,59	—	C	62,72
H	6,29	—	H	6,05
N	—	4,13	N	3,85

Die Verbindung hat also die erwartete Zusammensetzung und ist ihrer Bildungsweise nach als das vollkommene Analogon des vorstehend beschriebenen Körpers aufzufassen.

Dieser p-Chlorphenyl-dihydrolutidindicarbonsäurediäthylester ist in der Hitze leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, dagegen fast unlöslich in Ligroin.

Schmelzpunkte der Kondensationsprodukte von :

mit	o-Chlor-benzaldehyd	m-Chlor-benzaldehyd	p-Chlor-benzaldehyd
Phenylhydrazin . . .	89°	134° [1]	130°
Benzylcyanid . .	110—112°	75°	106°
Cyanessigsäure . . .	205°	175°	189—190°
Cyanessigester . . .	63°	104°	95°
Aceton	Öl [2]	115°	187—189°
Acetophenon . . .	115°	85°	118°
Acetessigester und alkohol. Ammoniak	— [3]	146—147°	150°

[1]) Ann. der Chem. **262**, 136.
[2]) Ann. der Chem. **294**, 291.
[3]) Konnte nur als ein Gemisch erhalten werden.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom Anfang des Sommersemesters 1899 bis zum Ende des Sommersemesters 1900 im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für die liebenswürdige Anregung und die Leitung der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 2. August 1877 wurde ich, Heinrich Wildt, in Warschau als Sohn des Fabrikbesitzers Richard Wildt und seiner Ehefrau Luise geb. Jantzen geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Meine Schulbildung erhielt ich an dem philologischen Gymnasium zu Birkenruh (Livland), ferner an dem Königl. Real-Gymnasium zu Thorn und an dem Realgymnasium zu St. Johann in Danzig. Vom April 1896 ab widmete ich mich an der Königl. Technischen Hochschule in Charlottenburg 5 Semester lang dem Studium der Chemie, bestand dort das Diplom-Vorexamen, bezog dann für ein Semester die Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg und studierte endlich drei Semester an der Universität Freiburg in der Schweiz, wo ich am 18. Juli 1900 die mündliche Doctor-Prüfung ablegte.